

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-43205

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 B 3/44
C 08 K 9/06
C 08 L 23/02
H 01 B 7/34

識別記号

CAE
KFU

庁内整理番号

Z-8222-5E

6609-4J

B-7435-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

⑯ 特 願 昭61-187054

⑰ 出 願 昭61(1986)8月8日

⑱ 発 明 者 山 本 康 彰 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 発 明 者 柳 生 秀 樹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑳ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 薄田 利幸

明 細 書

1. 発明の名称 難燃性電気絶縁組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対してフェニルシランで表面処理した水酸化アルミニウムを50～500重量部含有することを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物、特に、電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料への適用に好適な難燃性電気絶縁組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料としては電気絶縁性に優れたポリオレフィンが多く用いられてきている。最近の趨勢として車両用、船舶用電線・ケーブルおよび屋内、屋内配線用電線等に難燃性を付与することが強く要望されるようになってきた。

ポリオレフィンを難燃化する方法としてはハロゲン含有化合物、りん含有化合物等を混和する方法が一般に採用されてきている。しかし、これらは燃焼時多量の煙を発生し、機器への腐食性、人体への有害性等が問題になっている。特に、最近では安全面からこのようなハロゲン系ガスを発生しないことが要望されるようになってきている。

このような情勢を踏まえ、発煙性、有毒性の非常に少ない無機系難燃剤が注目されるようになってきた。なかでも、水酸化アルミニウムは最も代表的な無機系難燃剤である。

〔発明が解決しようとする問題点〕



しかし、高度の難燃性を付与するためには水酸化アルミニウムを多量加える必要があるが、通常の水酸化アルミニウムミウを用いると吸水、吸湿により電気的特性を大幅に低下させるという問題を生ずる。これを解決するためビニルシランカップリング剤等で表面処理をした水酸化アルミニウムを使用することが知られているが、伸びの著しい低下を伴ない、実用上問題となる。

本発明は上記に基いてなされたものであり、高度の難燃性を付与できると共に優れた電気的特性、引張特性を有し、しかも有毒なハロゲン系ガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物の提供を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の難燃性電気絶縁組成物は、ポリオレフィン100重量部に対してフェニルシランで表面処理した水酸化アルミニウムを50～500重量部含有することを特徴とするものである。

本発明において、ポリオレフィンとしては、エチレンプロピレンコポリマ、エチレンプロピレンジエンターポリマ、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニルコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンブテンコポリマ、エチレンブレンジエンターポリマといったものがあげられ、これらは単独使用または2種以上の併用が可能である。

水酸化アルミニウムは、-Si(O R)₃、R Si(O-)₃ [R：アルキル基] で表され

モノマを添加するのが一般的である。酸化防止剤としては、フェニル-α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ヒンダートフェノール等のフェノール系酸化防止剤があげられる。

〔実施例〕

第1表に示すような配合にしたがって各種成分を100℃に保持された6インチロールに投入してロール混練を行い、混練後120℃に保持された40m/m押出機(L/D=25)を用い、外径2.0mmの銅線上に厚さ1.0mmに押出被覆し、続いて13kg/cm²の水蒸気雰囲気中に3分間保持して架橋することにより架橋絶縁電線を作製した。

各例で作製した絶縁電線についての評価結果は第1表の下欄に示した通りである。

評価は次に基いて行った。

難燃性：JISC3004に基き水平に保った電線をバーナーで燃焼後1分以内に消えれば合格であり、1分以上燃えるものは不合格である。

るフェニルシランで表面処理をしたものを使用することにより吸水、吸湿を抑制して電気的特性の向上をはかれ、しかも伸びの低下を抑えることができる。フェニルシランで表面処理した水酸化アルミニウムの含有量は、ポリオレフィン100重量部に対して50～500重量部の範囲とする必要があり、50重量部未満では目的とする難燃性を付与できず、500重量部を越えると加工性が著しく低下して押出成形が困難になる。

本発明においては、上記成分に加えて架橋剤、酸化防止剤、滑剤、軟化剤、分散剤等を適宜添加してもよい。架橋剤としては、ジクミルパーオキサイド、3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンに代表される有機過酸化物が適切であり、これに架橋助剤として、硫黄、ニチレンジメタアクリレート、ジアリルフタレート、p-キノンジオキシム等を併用してもよい。また、電子線等の電離性放射線による架橋の場合は、架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメリテート、トリアリルイソシアヌレート等の反応性の

引張特性：架橋後銅線を引き抜き、20℃の恒温室に1日放置した後ショッパ型引張試験機によりエチレンプロピレンコポリマ系、エチレンプロピレンジエンタポリマ系では引張速度500mm/min、その他の系では200mm/minでそれぞれ測定した。

絶縁抵抗：電線を75℃の水道水に30日間浸漬後、温度20℃、電圧500Vで測定した。

第 1 表

項 目		実 施 例						比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
成 分	エチレンプロピレンコポリマ * 1	100						100	100	100	100
	エチレンプロピレンターポリマ * 2		100	100	100						
	エチレン酢酸ビニルコポリマ * 3					100					
	エチレンエチルアクリレートコポリマ * 4						100				
	ジクミルパーオキサイド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化アルミニウム * 5	30	120	160		100		20			
	水酸化アルミニウム * 6				100		120		800		
	水酸化アルミニウム * 7									150	
	水酸化アルミニウム * 8										100
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
評 価 結 果	4,4'-チオビス-(6-第3-ブチル-4-メチルフェノール)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	押 出 性	良	良	良	良	良	良	良	悪	良	悪
	難 燃 性 (JISC3004)	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	不 合 格	-	合 格	合 格
	引 張 強 さ (kg/mm ²)	1.31	1.15	0.81	1.15	1.39	1.31	1.39	-	0.96	1.03
	伸 び (%)	680	640	630	460	550	450	490	-	160	410
絶 縁 抵 抗 (75℃、30日浸水後)	(MΩ-cm)	1200	860	810	700	650	710	2800	-	410	100>

- * 1 ムーニ粘度ML₁₊₄(100℃)40、エチレン量70mol%、プロピレン量30mol%
 * 2 ムーニ粘度ML₁₊₄(100℃)35、エチレン量70mol%、プロピレン量29mol%、エチリデンノルボネン量1mol%
 * 3 メルトインデックス(190℃)1.5、酢酸ビニル含有量20重量%
 * 4 メルトインデックス(190℃)3、エチルアクリレート含有量15重量%
 * 5 メチルトリフェノキシシラン処理、平均粒径1μm
 * 6 フェニルトリメトキシシラン処理、平均粒径0.6μm
 * 7 ビニルエトキシシラン処理、平均粒径1μm
 * 8 無処理、平均粒径1μm

第1表からも明らかな通り、本発明に係わる実施例1～6ではいずれも難燃性に合格し、電気的特性、伸びに優れている。これに対し水酸化アルミニウムの含有量が規定値以下の比較例1では難燃性が不合格であり、規定値以上の比較例2では押出性が悪く成形不可能であった。また、規定以外のシランカップリング剤を用いた比較例3は伸びが不十分であり、表面処理なしの比較例4では浸水後の絶縁抵抗が低く、押出性が悪い。

〔発明の効果〕

以上説明してきた通り、本発明は難燃剤としてフェニルシランで表面処理した水酸化アルミニウムを用いたものであり、良好な電気的特性および引張特性を維持しながら高度の難燃性を付与でき、しかも燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない電気絶縁物を得られるようになる。



④特開昭63-43205号(日立電線)

1/1 WPAT · (C) Derwent

AN · 1988-094043 [14]

XA · C1988-042202

XP · N1988-071097

TI · Combustion resistant electric insulating material · contg. polyolefin and aluminium hydroxide surface-treated with phenylsilane for good tensile strength

DC · A18 A85 L03 X12

PA · (HITD) HITACHI CABLE LTD

NP · 1

NC · 1

PN · ***JP63043205*** A 19880224 DW1988-14 3p *

AP: 1986JP-0187054 19860808

PR · 1986JP-0187054 19860808

IC · C08K-007/34 C08K-009/06 C08L-023/02 H01B-003/44

AB · JP63043205 A

The material comprises 100 ptwt pts of polyolefin and 50-500 wt pts of aluminum hydroxide surface-treated with phenylsilane.

- The polyolefin pref. comprises, e.g. ethylene-propylene copolymer, polyethylene, ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene-ethylacrylate copolymer.
- USE/ADVANTAGE - The material is used for insulating or sheath material of wires, cables, etc. Combustion resistant property of the material is improved, while maintaining its tensile strength and other electrical properties. No poisonous halogen gas is generated when it burns.
- In an example, 100 wt pts of ethylene-propylene copolymer, 80 wt pts of aluminum hydroxide (with average particle size of 1 micro m) surface-treated with methyl-triphenoxysilane, 3 wt pts of dicumyl

peroxide, 0.5 wt pts of stearic acid, and 0.5 wt pts of 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol) were used in the prepn of the material. Combustion resistant property of the prepd. material is good. Tensile strength is at 1.31 kg/mm². Insulating resistance was 1200 M ohm-km after soaked in water for 30 days at 75 deg C.

MC - CPI: A04-G01E A08-F A08-M01D A12-E02A L03-A

- EPI: X12-D03C X12-E02B

UP - 1988-14